

SZWO a F-gazy

Substancje zubożające warstwę ozonową i fluorowane gazy cieplarniane – pojęcia te są w pewnym sensie podobne - obydwa dotyczą problemu ochrony środowiska. Nie są jednak tożsame. W dalszej części artykułu opisałam te dwie grupy związków chemicznych.

1. Substancje Zubożające Warstwę Ozonową

Ustawa z dnia 15 maja 2015 roku o substancjach zubożających warstwę ozonową oraz o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych [1] wprowadza (choć nie wprost) definicję tychże substancji, zwanych w skrócie SZWO. Idąc za tekstem tej ustawy, substancje zubożające warstwę ozonową to „substancje kontrolowane oraz nowe substancje”, przy czym aby dowiedzieć się czym są „substancje kontrolowane” i „nowe substancje”, trzeba sięgnąć do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 1005/2009 z dnia 16 września 2009 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową [2]. Substancje kontrolowane - oznaczają substancje wymienione w załączniku I, w tym ich izomery, występujące samodzielnie lub w mieszaninie, zarówno pierwotne, jak i odzyskane, poddane recyklingowi lub zregenerowane. Substancje kontrolowane zestawiono w tabeli nr 1.

Tabela 1 Substancje kontrolowane

Grupa	Substancja			Potencjał niszczenia ozonu
1	2			3
Grupa I	CFCl ₃	CFC-11	Trichlorofluorometan	1,0
	CF ₂ Cl ₂	CFC-12	Dichlorodifluorometan	1,0
	C ₂ F ₃ Cl ₃	CFC-113	Trichlorotrifluoroetan	0,8
	C ₂ F ₄ Cl ₂	CFC-114	Dichlorotetrafluoroetan	1,0
	C ₂ F ₅ Cl	CFC-115	Chloropentafluoroetan	0,6
Grupa II	CF ₃ Cl	CFC-13	Chlorotrifluorometan	1,0
	C ₂ FCl ₅	CFC-111	Pentachlorofluoroetan	1,0
	C ₂ F ₂ Cl ₄	CFC-112	Tetrachlorodifluoroetan	1,0
	C ₃ FCl ₇	CFC-211	Heptachlorofluoropropan	1,0
	C ₃ F ₂ Cl ₆	CFC-212	Heksachlorodifluoropropan	1,0
	C ₃ F ₃ Cl ₅	CFC-213	Pentachlorotrifluoropropan	1,0
	C ₃ F ₄ Cl ₄	CFC-214	Tetrachlorotetrafluoropropan	1,0
	C ₃ F ₅ Cl ₃	CFC-215	Trichloropentafluoropropan	1,0
	C ₃ F ₆ Cl ₂	CFC-216	Dichloroheksafluoropropan	1,0
C ₃ F ₇ Cl	CFC-217	Chloroheptafluoropropan	1,0	
Grupa III	CF₂BrCl	halon-1211	Bromochlorodifluorometan	3,0
	CF₃Br	halon-1301	Bromotrifluorometan	10,0
	C₂F₄Br₂	halon-2402	Dibromotetrafluoroetan	6,0
Grupa IV	CCl ₄	CTC	Tetrachlorometan (tetrachlorek węgla)	1,1
Grupa V	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,1-TCA	1,1,1-trichloroetan (metylochloform)	0,1
Grupa VI	CH ₃ Br	bromek metylu	Bromometan	0,6
Grupa VII	CHFBr ₂	HBFC-21 B2	Dibromofluorometan	1,00
	CHF ₂ Br	HBFC-22 B1	Bromodifluorometan	0,74
	CH ₂ FBr	HBFC-31 B1	Bromofluorometan	0,73

	C2HFBr4	HBFC-121 B4	Tetrabromofluoroetan	0,8
	C2HF2Br3	HBFC-122 B3	Tribromodifluoroetan	1,8
	C2HF3Br2	HBFC-123 B2	Dibromotrifluoroetan	1,6
	C2HF4Br	HBFC-124 B1	Bromotetrafluoroetan	1,2
	C2H2FBr3	HBFC-131 B3	Tribromofluoroetan	1,1
	C2H2F2Br2	HBFC-132 B2	Dibromodifluoroetan	1,5
	C2H2F3Br	HBFC-133 B1	Bromotrifluoroetan	1,6
	C2H3FBr2	HBFC-141 B2	Dibromofluoroetan	1,7
	C2H3F2Br	HBFC-142 B1	Bromodifluoroetan	1,1
	C2H4FBr	HBFC-151 B1	Bromofluoroetan	0,1
	C3HFBr6	HBFC-221 B6	Heksabromofluoropropan	1,5
	C3HF2Br5	HBFC-222 B5	Pentabromodifluoropropan	1,9
	C3HF3Br4	HBFC-223 B4	Tetrabromotrifluoropropan	1,8
	C3HF4Br3	HBFC-224 B3	Tribromotetrafluoropropan	2,2
	C3HF5Br2	HBFC-225 B2	Dibromopentafluoropropan	2,0
	C3HF6Br	HBFC-226 B1	Bromoheksafluoropropan	3,3
	C3H2FBr5	HBFC-231 B5	Pentabromofluoropropan	1,9
	C3H2F2Br4	HBFC-232 B4	Tetrabromodifluoropropan	2,1
	C3H2F3Br3	HBFC-233 B3	Tribromotrifluoropropan	5,6
	C3H2F4Br2	HBFC-234 B2	Dibromotetrafluoropropan	7,5
	C3H2F5Br	HBFC-235 B1	Bromopentafluoropropan	1,4
	C3H3FBr4	HBFC-241 B4	Tetrabromofluoropropan	1,9
	C3H3F2Br3	HBFC-242 B3	Tribromodifluoropropan	3,1
	C3H3F3Br2	HBFC-243 B2	Dibromotrifluoropropan	2,5
	C3H3F4Br	HBFC-244 B1	Bromotetrafluoropropan	4,4
	C3H4FBr3	HBFC-251 B1	Tribromofluoropropan	0,3
	C3H4F2Br2	HBFC-252 B2	Dibromodifluoropropan	1,0
	C3H4F3Br	HBFC-253 B1	Bromotrifluoropropan	0,8
	C3H5FBr2	HBFC-261 B2	Dibromofluoropropan	0,4
	C3H5F2Br	HBFC-262 B1	Bromodifluoropropan	0,8
	C3H6FBr	HBFC-271 B1	Bromofluoropropan	0,7
Grupa VIII	CHFCl2	HCFC-21	Dichlorofluorometan	0,040
	CHF2Cl	HCFC-22	Chlorodifluorometan	0,055
	CH2FCl	HCFC-31	Chlorofluorometan	0,020
	C2HFCl4	HCFC-121	Tetrachlorofluoroetan	0,040
	C2HF2Cl3	HCFC-122	Trichlorodifluoroetan	0,080
	C2HF3Cl2	HCFC-123	Dichlorotrifluoroetan	0,020
	C2HF4Cl	HCFC-124	Chlorotetrafluoroetan	0,022
	C2H2FCl3	HCFC-131	Trichlorofluoroetan	0,050
	C2H2F2Cl2	HCFC-132	Dichlorodifluoroetan	0,050
	C2H2F3Cl	HCFC-133	Chlorotrifluoroetan	0,060
	C2H3FCl2	HCFC-141	Dichlorofluoroetan	0,070
	CH3CFCl2	HCFC-141b	1,1-dichloro-1-fluoroetan	0,110
	C2H3F2Cl	HCFC-142	Chlorodifluoroetan	0,070
	CH3CF2Cl	HCFC-142b	1-chloro-1,1-difluoroetan	0,065
	C2H4FCl	HCFC-151	Chlorofluoroetan	0,005
	C3HFCl6	HCFC-221	Heksachlorofluoropropan	0,070
	C3HF2Cl5	HCFC-222	Pentachlorodifluoropropan	0,090
	C3HF3Cl4	HCFC-223	Tetrachlorotrifluoropropan	0,080
	C3HF4Cl3	HCFC-224	Trichlorotetrafluoropropan	0,090
	C3HF5Cl2	HCFC-225	Dichloropentafluoropropan	0,070
	CF3CF2CHCl2	HCFC-225ca	3,3-dichloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropan	0,025
	CF2ClCF2CHClF	HCFC-225cb	1,3-dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropan	0,033
	C3HF6Cl	HCFC-226	Chloroheksafluoropropan	0,100
	C3H2FCl5	HCFC-231	Pentachlorofluoropropan	0,090
	C3H2F2Cl4	HCFC-232	Tetrachlorodifluoropropan	0,100
	C3H2F3Cl3	HCFC-233	Trichlorotrifluoropropan	0,230
	C3H2F4Cl2	HCFC-234	Dichlorotetrafluoropropan	0,280

	C3H2F5Cl	HCFC-235	Chloropentafluoropropan	0,520
	C3H3FCI4	HCFC-241	Tetrachlorofluoropropan	0,090
	C3H3F2CI3	HCFC-242	Trichlorodifluoropropan	0,130
	C3H3F3CI2	HCFC-243	Dichlorotrifluoropropan	0,120
	C3H3F4CI	HCFC-244	Chlorotetrafluoropropan	0,140
	C3H4FCI3	HCFC-251	Trichlorofluoropropan	0,010
	C3H4F2CI2	HCFC-252	Dichlorodifluoropropan	0,040
	C3H4F3CI	HCFC-253	Chlorotrifluoropropan	0,030
	C3H5FCI2	HCFC-261	Dichlorofluoropropan	0,020
	C3H5F2CI	HCFC-262	Chlorodifluoropropan	0,020
	C3H6FCI	HCFC-271	Chlorofluoropropan	0,030
Grupa IX	CH2BrCl	BCM	Bromochlorometan	0,12

Nowe substancje - to substancje wymienione w załączniku II, występujące samodzielnie lub w mieszaninach, zarówno pierwotne, jak i odzyskane, poddane recyklingowi lub zregenerowane. Nowe substancje zestawiono w tabeli nr 2.

Tabela 2 Nowe substancje

Substancja		Potencjał niszczenia ozonu
1		2
CBr2F2 ¹	Dibromodifluorometan (halon-1202)	1,25
C3H7Br ²	1-bromopropan (bromek n-propylu)	0,02–0,10
C2H5Br ²	Bromoetan (bromek etylu)	0,1–0,2
CF3I ²	Trifluorojodometan (jodek trifluorometylu)	0,01–0,02
CH3Cl ²	Chlorometan (chlorek metylu)	0,02

¹ Substancje ograniczone na mocy art. 24 ust. 1; ² Substancje podlegające obowiązkowi sprawozdawczemu na mocy art. 2

Podsumowując – substancje zubożające warstwę ozonową to wszystkie substancje, wymienione w dwóch powyższych tabelach. **Pogrubioną czcionką zaznaczono związki mogące występować w systemach ochrony przeciwpożarowej i gaśnicach.** Parametrem charakteryzującym te związki jest potencjał niszczenia ozonu. Potencjał niszczenia ozonu (z ang. Ozone Depletion Potential – ODP) to rodzaj wskaźnika, liczba określająca potencjalny wpływ każdej substancji kontrolowanej lub nowej substancji na warstwę ozonową. Wartości wskaźników ODP są odniesieniem do czynnika R11, dla którego przyjęto wartość równą 1.

Rozporządzenie [2], z pewnymi wyjątkami, zakazuje produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania substancji kontrolowanych. **Z wyjątkiem pewnych zastosowań, systemy ochrony przeciwpożarowej i gaśnice zawierające halony są zakazane i muszą zostać zdemontowane.** Tymi pewnymi zastosowaniami są tzw. krytyczne zastosowania halonu, które znalazły się w Załączniku VI. Dopuszczono tam specjalne zastosowanie halonów: 1301, 1211, 2402. Sytuacje te wymieniono w Tabeli 3.

Tabela 3 Krytyczne zastosowania halonu

Halon	Dopuszczone stosowanie
1	2
halon 1301	<ol style="list-style-type: none"> w statkach powietrznych do ochrony przedziałów załogi, gondoli silnikowych, ładowni i przegród kadłubowych oraz do zubożania zbiorników paliwa, w wojskowych pojazdach lądowych i okrętach wojennych do ochrony przestrzeni zajmowanych przez personel i przedziałów silnikowych, do zubożania przestrzeni zajmowanych przez ludzi, w których może nastąpić uwolnienie łatwo palnych płynów i/lub gazów, w sektorze wojskowym oraz

	<p>naftowym, gazowym i petrochemicznym, jak również w przypadku istniejących statków towarowych,</p> <ol style="list-style-type: none"> 4. do zubożenia istniejących zatogowych centrów łączności i dowodzenia sił zbrojnych lub innych, istotnych dla bezpieczeństwa narodowego, 5. do zubożenia przestrzeni, w których może istnieć ryzyko rozprzestrzenienia się skażenia radioaktywnego, 6. w kanale La Manche, w związanych z nim instalacjach i taborze kolejowym.
halon 1211	<ol style="list-style-type: none"> 1. w wojskowych pojazdach lądowych i okrętach wojennych do ochrony przestrzeni zajmowanych przez personel i przedziałów silnikowych, 2. w ręcznych gaśnicach i stacjonarnym sprzęcie gaśniczym do silników na pokładzie statków powietrznych, 3. w statkach powietrznych do ochrony przedziałów załogi, gondoli silnikowych, ładowni i przegród kadłubowych, 4. w gaśnicach niezbędnych dla bezpieczeństwa osobistego stosowanych przez straż pożarną w początkowej fazie gaszenia pożarów, 5. w gaśnicach wojskowych i policyjnych do stosowania w odniesieniu do osób.
halon 2402 (wyłącznie w Republice Czeskiej, Estonii, na Cyprze, Łotwie, Litwie, Węgrzech, Malcie, w Polsce, Słowenii i Słowacji)	<ol style="list-style-type: none"> 1. w statkach powietrznych do ochrony przedziałów załogi, gondoli silnikowych, ładowni i przegród kadłubowych oraz do zubożenia zbiorników paliwa, 2. w wojskowych pojazdach lądowych i okrętach wojennych do ochrony przestrzeni zajmowanych przez personel i przedziałów silnikowych, 3. do zubożenia przestrzeni zajmowanych przez ludzi, w których może nastąpić uwolnienie łatwo palnych płynów i/lub gazów, w sektorze wojskowym oraz naftowym, gazowym i petrochemicznym, jak również w przypadku istniejących statków towarowych, 4. do zubożenia istniejących zatogowych centrów łączności i dowodzenia sił zbrojnych lub innych, istotnych dla bezpieczeństwa narodowego, 5. do zubożenia przestrzeni, w których może istnieć ryzyko rozprzestrzenienia się skażenia radioaktywnego, 6. w ręcznych gaśnicach i stacjonarnym sprzęcie gaśniczym do silników na pokładzie statków powietrznych, 7. w gaśnicach niezbędnych dla bezpieczeństwa osobistego stosowanych przez straż pożarną w początkowej fazie gaszenia pożarów, 8. w gaśnicach wojskowych i policyjnych do stosowania w odniesieniu do osób.
halon 2402 (wyłącznie w Bułgarii)	<ol style="list-style-type: none"> 1. w statkach powietrznych do ochrony przedziałów załogi, gondoli silnikowych, ładowni i przegród kadłubowych oraz do zubożenia zbiorników paliwa, 2. w wojskowych pojazdach lądowych i okrętach wojennych do ochrony przestrzeni zajmowanych przez personel i przedziałów silnikowych.

2. Fluorowane Gazy Cieplarniane

F-gazy to często używany skrót od określenia „fluorowane gazy cieplarniane”. Zgodnie z definicją zawartą w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 517/2014 z dnia 16 kwietnia 2014 r. w sprawie fluorowanych gazów cieplarnianych i uchylenia rozporządzenia (WE) nr 842/2006 [3], fluorowane gazy cieplarniane oznaczają wodorofluorowęglowodory, perfluorowęglowodory, heksafluorek siarki i inne gazy cieplarniane zawierające fluor, (wymienione w załączniku I), lub mieszaniny zawierające którąkolwiek z tych substancji. Dokładna lista fluorowanych gazów cieplarnianych, ujętych w załączniku tego rozporządzenia, znajduje się w tabeli nr 4.

Tabela 4 Fluorowane gazy cieplarniane

Substancja			GWP
Oznakowanie przemysłowe	Nazwa chemiczna (nazwa zwyczajowa)	Wzór chemiczny	
1	2	3	4
Sekcja 1: Wodorofluorowęglowodory (HFC)			
HFC-23	Trifluorometan (fluoroform)	CHF3	14 800
HFC-32	Difluorometan	CH2F2	675
HFC-41	Fluorometan (fluorek metylu)	CH3F	92
HFC-125	Pentafluoroetan	CHF2CF3	3 500
HFC-134	1,1,2,2-tetrafluoroetan	CHF2CHF2	1 100
HFC-134a	1,1,1,2-tetrafluoroetan	CH2FCF3	1 430
HFC-143	1,1,2-trifluoroetan	CH2FCHF2	353
HFC-143a	1,1,1-trifluoroetan	CH3CF3	4 470
HFC-152	1,2-difluoroetan	CH2FCH2F	53
HFC-152a	1,1-difluoroetan	CH3CHF2	124
HFC-161	Fluoroetan (fluorek etylu)	CH3CH2F	12
HFC-227ea	1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropan	CF3CHFCF3	3 220
HFC-236cb	1,1,1,2,2,3-heksafluoropropan	CH2FCF2CF3	1 340
HFC-236ea	1,1,1,2,3,3-heksafluoropropan	CHF2CHFCF3	1 370
HFC-236fa	1,1,1,3,3,3-heksafluoropropan	CF3CH2CF3	9 810
HFC-245ca	1,1,2,2,3-pentafluoropropan	CH2FCF2CHF2	693
HFC-245fa	1,1,1,3,3-pentafluoropropan	CHF2CH2CF3	1 030
HFC-365 mfc	1,1,1,3,3-pentafluorobutan	CF3CH2CF2CH3	794
HFC-43-10 mee	1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-dekafluoropentan	CF3CHFCHFCF2CF3	1 640
Sekcja 2: Perfluorowęglowodory (PFC)			
PFC-14	Tetrafluorometan (perfluorometan, tetrafluorek węgla)	CF4	7 390
PFC-116	Heksafluoroetan (perfluoroetan)	C2F6	12 200
PFC-218	Oktafluoropropan (perfluoropropan)	C3F8	8 830
PFC-3-1-10 (R-31-10)	Dekafluorobutan (perfluorobutan)	C4F10	8 860
PFC-4-1-12	Dodekafluoropentan	C5F12	9 160

(R-41-12)	(perfluoropentan)		
PFC-5-1-14	Tetradekafluoroheksan	C6F14	9 300
(R-51-14)	(perfluoroheksan)		
PFC-c-318	Oktafluorocyklobutan (perfluorocyklobutan)	c-C4F8	10 300
Sekcja 3: Inne związki perfluorowane			
	Heksafluorek siarki	SF6	22 800

Dla F-gazów wartością charakterystyczną jest współczynnik globalnego ocieplenia (a ang. Global Warming Potential – GWP). GWP opisuje wpływ danej substancji na efekt cieplarniany, porównując ilość ciepła zatrzymanego przez określoną masę gazu do ilości ciepła zatrzymanego przez podobną masę dwutlenku węgla. Współczynnik globalnego ocieplenia jest wyznaczany dla określonego czasookresu, np. dla 100 lat. Drugim parametrem fluorowanych gazów cieplarnianych jest ich czas życia w atmosferze (ang. Atmospheric Life Time – ALT).

Rozporządzenie [3] zostało częściowo zmienione i uzupełnione przez Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 517/2014 [5], mimo wszystko jednak nie zostało uchylone. Powyższe dwa rozporządzenia ([3] i [5]), wprowadzają pewne nakazy, zakazy, ograniczenia w obrocie i stosowaniu F-gazów, oraz nakładają szereg obowiązków, mających na celu zapobieganie emisji tych gazów z urządzeń. Są to, między innymi:

- konieczność certyfikacji osób wykonujących określone czynności w odniesieniu do urządzeń,
- prowadzenia dokumentacji i sprawozdawczości w zakresie F-gazów (czyli substancji zawartych w Zał. I – HFC, PFC i SF6) i – tylko w zakresie sprawozdawczości - pozostałych fluorowanych gazów cieplarnianych (czyli substancji zawartych w Zał. II)
- Etykietowania pojemników i urządzeń zawierających F-gazy lub od nich uzależnionych

Opracowanie:
Iza Trzeciak
blog-ppoz.pl

Literatura

- [1] Ustawa z dnia 15 maja 2015 roku o substancjach zubożających warstwę ozonową oraz o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych
- [2] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 1005/2009 z dnia 16 września 2009 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową
- [3] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 517/2014 z dnia 16 kwietnia 2014 r. w sprawie fluorowanych gazów cieplarnianych i uchylenia rozporządzenia (WE) nr 842/2006
- [4] Rozporządzenie (WE) nr 2037/2000 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 czerwca 2000 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową

- [5] Ariadna Koniuch, „Walka o ozon – krajowe i międzynarodowe regulacje dotyczące substancji zubożających warstwę ozonową i nowe obowiązki dla PSP wprowadzone ustawą z 15 maja 2015 r. o SZWO i niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych”; Przegląd Pożarniczy nr 10/2015
- [6] Janusz Kozakiewicz, „Substancje zubożające warstwę ozonową (SZWO) i fluorowane gazy cieplarniane (F-gazy)”; prezentacja na szkolenie PSP, Warszawa, 21.12.2015